植 物 分 类 学 报 28 (2): 122—128 (1990)
Acta Phytotaxonomica Sinica

三尖杉属(科)植物的双黄酮成分及其化学分类的研究*

马忠武 何关福 印万芬
(中国科学院植物研究所,北京 100044)

A STUDY ON BISFLAVONE CONSTITUENTS AND CHEMOTAXONOMY OF CEPHALOTAXUS

MA ZHONG-WU HE GUAN-FU YIN WAN-FEN
(*Institute of Botany, Academia Sinica, Beijing* 100044)

Abstract Bisflavone constituents of 6 species in the genus *Cephalotaxus* were analysed by different chemical methods. The result and some suggestions are as follows:

1. Fu's (1984) division of the genus *Cephalotaxus* into two sections, Cephalotaxus and Pectinatea, is supported by the fact that oliveriflavone has so far been found only in *Cephalotaxus* oliveri.

2. Our result is favourable to the opinion that Cephalotaxaceae is a natural taxon and includes only one genus, *Cephalotaxus*, but not to the placement of *Amentotaxus* of Taxaceae into *Cephalotaxaceae*. Accroding to the literature and our analytical data, bisflavones and alkaloids are the main constituents of *Cephalotaxus*, which have not been found in *Amentotaxus* of Taxaceae.

3. *Cephalotaxus* is considered closely related to Taxaceae, and Podocarpaceae, but not closely related to Araucariaceae, Pinaceae, Taxodiaceae and Cupressaceae. *Cephalotaxus*, Taxaceae and Podocarpaceae (expect for *Podocarpus*) only contain C-3'/C-8"-type of bisflavone constituents, whereas Araucariaceae, Taxodiaceae, and Cupressaceae, in addition to C-3'/C-8"-type of bisflavone constituents, also contain many other bisflavone constituents, and bisflavone constituents have not been found in Pinaceae.

Key words *Cephalotaxus*; bisflavones; chemical taxonomy

摘要 本文采用薄层层析和提取、分离、光谱分析等方法分析研究了三尖杉属植物叶的双黄酮类化合物,根据获得的化学分析结果,我们同意:(1)将三尖杉属分为二个组:篦子三尖杉组 Sect. 1 Pectinatea,只包括篦子三尖杉一种;三尖杉组 Sect. 2 Cephalotaxus,包括本属所有其它种。(2)支持三尖杉科只包括三尖杉属1属,不支持将红豆杉科中的穗花杉属(*Amentotaxus*)归入三尖杉科的主张。(3)认为三尖杉科与南洋杉科、松科、杉科和柏科的亲缘关系较远,而与红豆杉科及罗汉松科的亲缘关系密切。

关键词 三尖杉属;双黄酮;化学分类

1988.05.03 收稿
* 本文承傅立国同志提出宝贵意见,谨此致谢。

一、前　　言

三尖杉科(Cephalotaxaceae)仅有三尖杉属（*Cephalotaxus*）1 属．根据傅立国(1984)对三尖杉属植物的分类所作的订正与研究，把三尖杉属分为二个组（即篦子 三尖杉组 Sect. 1 Pectinatea L. K. Fu 和三尖杉组 Sect. 2 Cephalotaxus)共 9 种及 1 栽培变种。其中粗榧 *C. sinensis*、宽叶粗榧 *C. latifolia*、台湾三尖杉 *C. wilsoniana*、高山三尖杉 *C. alpina* 和三尖杉 *C. fortunei* 则为我国所特有。

近年来,不少学者从植物外部形态,组织解剖,花粉形态,植物胚胎和植物化学等诸方面,对三尖杉的系统位置进行研究和探讨。

在化学成分方面,有关三尖杉属的生物碱研究,以及通过生物碱成分来探讨三尖杉属分类位置问题，已有比较详细的研究报告(朱太平,1979)。然而,对本属植物含有的另一类成分双黄酮（bisflavones, biflavonyls）则研究甚少。1958 年,迟田德之助首先指出,本属植物含有多种双黄酮成分。 同年，刘米达夫等人（1958）还指出，双黄酮是由黄酮(flavones）衍生的另一类成分,它多半存在于裸子植物中。关于双黄酮类化合物的分布，Kariyone(1957)、迟田德之助(1958)、Hasegawa(1955)等人曾进行过不少研究。Baker 等人(1961)在通过对大量裸子植物中的双黄酮的研究的同时，发现并指出在裸子植物和由它产生的一类特殊类型的天然产物——双黄酮之间存在着明显的关系。此后,Khan 等人(1971)在研究日本粗榧叶中双黄酮类成分时指出，通过双黄酮类化合物去研究三尖杉科植物的化学分类是很重要的。因此,近年来对裸子植物中双黄酮类成分的研究,越来越引起人们的重视。

本文根据已研究过的三尖杉属植物双黄酮类成分,以及我们对一些植物种类,该成分的分离、簿层层析检定所获得的原始资料,同时参考有关文献,探讨该属的分类问题,以便为研究三尖杉属(科)的系统位置提供证据。

二、材料、方法和结果

本文研究材料三尖杉、粗榧、海南粗榧、篦子三尖杉、高山三尖杉和柱冠日本粗榧等植物枝叶,分别采自安徽、海南、四川、云南丽江和江西庐山等地区。

1. 簿层层析检查：取上述各种植物分析材料(小枝和叶)粗粉 20g，用热甲醇分别回流提取两次,合并甲醇提取液依次减压浓缩,除去甲醇后，分别加 40—50ml 热水处理一次,不溶物再用 30—40ml 热苯处理,将苯不溶物分别溶于少量吡啶中，供簿层层析检查,并以标准品作对照,进行观察(簿层板：采用烟台化工研究所生产的硅胶板，20 × 20cm，在110℃ 下加热干燥 1 小时;展开剂：甲苯-甲酸乙酯-甲酸（5:4:1)；显色剂：5% 三氯化铁-乙醇溶液。(图 1)

2. 提取、分离和鉴定：对上述三尖杉属植物种类具有足够量的分析样品,进行系统的提取、分离和鉴定。将三尖杉、高山三尖杉、海南粗榧和篦子三尖杉等植物粗粉（小枝和叶）3—5 公斤,分别用 95% 工业乙醇(或用热丙酮萃取)渗漉提取，提取液经减压浓缩除去乙醇,将各乙醇浸膏再依次用石油醚(30—60°)、苯、氯仿和热水处理后，得到双黄酮成分粗品,深黄绿色粉末。最后分别将双黄酮类成分的粗制品,进行制备性簿层层析［展开

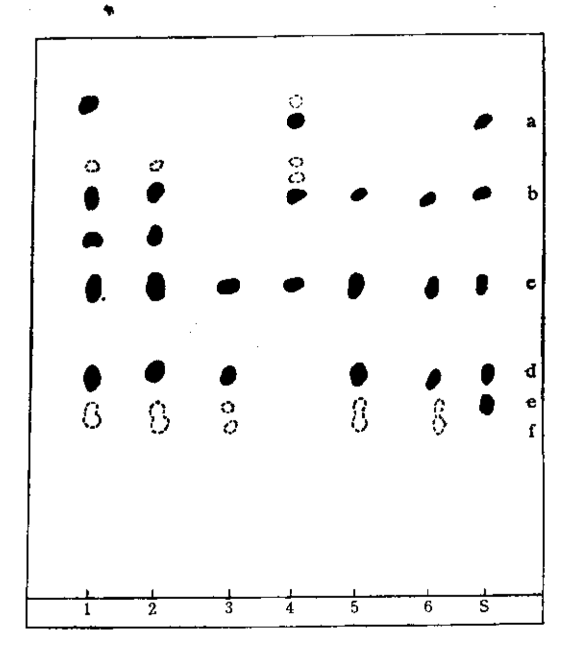


图 1 三尖杉属植物双黄酮类成分的薄层层析图谱

Fig. 1 Layer chromatography of bisflavones in the genus *Cephalotaxus*

s: 双黄酮类成分的标准样品，以供对照 (authentic samples of bisflavones) a. 篦子三尖杉双黄酮 (oliveriflavone); b.穗花杉双黄酮-四甲醚 (tetra-methyl-amentoflavone); c.金松双黄酮 (sciadopitysia) d. 银杏双黄酮 (ginkgetin); e.长叶世界爷双黄酮 (sequoiaflavone); f.穗花杉双黄酮 (amentoflavone)

1.冠柱日本粗榧 (*Cephalotaxus harringtonia* cv. *Fasbigiata*); 2.海南粗榧(*C. nannii* Hook.); 3.三尖杉 (*C. fortunei* Hook. f.); 4.篦子三尖杉 (*C. oliveri* Mast.); 5.粗榧(*C. sinensis* (Rehd. et Wils.) Li); 6.高山三尖杉 (*C. alpina* (Li) L. K. Fu)。

图 2 8 种双黄酮类成分的化学结构

Fig. 2 The chemical structures of 8 bisflavones

(1) 穗花杉双黄酮 (amentoflavone) $R = R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = H$; (2)银杏双黄酮 (ginkgetin) $R = R^3 = R^4 = R^5 = H; R^1 = R^2 = CH_3$; (3) 金松双黄酮 (sciadopitysin) $R = R^3 = R^5 = H$; $R^1 = R^2 = R^4 = CH_3$; (4) 长叶世界爷双黄酮 (sequoiaflavone) $R = R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = H; R^1 = CH_3$; (5) 榧黄素 (kayaflavone) $R = R^1 = R^5 = H; R^2 = R^3 = R^4 = CH_3$; (6) 穗花杉双黄酮-四甲醚 (tetra-methyl-amentoflavone) $R = R^5 = R^6 = H$, $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = CH_3$; (7) 篦子三尖杉双黄酮 (oliveriflavone) $R = R^6 = H, R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = CH_3$; (8)碳-甲基双黄酮 (c-methylbiflavone) $R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = H, R = R^1 = CH_3$。

剂：苯-吡啶-甲醇(36:9:1)；检测：在可见光下观察色带；其它条件同前]按色带位置不同分别括取收集，置入层析柱内，用含少量的吡啶-甲醇溶液洗脱，将溶剂蒸干，残渣改用含 1% 吡啶-甲醇或 1% 吡啶-丙酮溶液反复重结晶，得纯品，最后分别测定熔点、作元素分析和光谱(紫外、红外、核磁和质谱)测定，以及制备衍生物等进行鉴定。

从上述几种三尖杉属植物中双黄酮成分的分析结果以及前人有关报道来看，到目前已发现的本属植物中的双黄酮类成分均属于 C-3'/C-8'' 结构类型。这类双黄酮成分共

表 1　8 种双黄酮类成分的理化特性

Table 1　Chemical and physical properties of 8 bisflavones

化合物名称 compounds	分子式 malecular formula	熔点(℃) melting point	全乙酰化物熔点(℃) all-acetyl compounds M. P.	全甲基化物熔点(℃) all-methyl compounds M. P.
穗花杉双黄酮 (amentoflavone)	$C_{30}H_{18}O_{10}$	300	233—234	—
长叶世界爷双黄酮 (sequoiaflavone)	$C_{31}H_{20}O_{10}$	340—349	245—247	—
银杏双黄酮 (ginkgetin)	$C_{32}H_{22}O_{10}$	330(分解)	237—238	225—227
碳-甲基双黄酮 (C-methylbiflavone)	$C_{32}H_{22}O_{10}$	340	250—252	234—236
榧黄素 (kayaflavone)	$C_{33}H_{24}O_{10}$	335	190—191	222
金松双黄酮 (sciadopitysin)	$C_{33}H_{24}O_{10}$	295—297	271—273	227—228
穗花杉双黄酮-四甲醚 (tetra-methyl-amentoflavone)	$C_{34}H_{26}O_{10}$	292—294	—	226—228
篦子三尖杉双黄酮 (oliveriflavone)	$C_{35}H_{28}O_{10}$	274—276	202—205	222—223

表 2　三尖杉属植物中双黄酮类成分的分布

Table 2　The distribution of bisflavones in the genus *Cephalotaxus*

属和种 genera and species	分布 distribution							
	A.	Se.	Gi.	Sci.	K.	A-t.	O.	C.
日本粗榧 *Cephalotaxus harringtonia* (Forbes) Koch (*C. drupecea*)	+	+	+	+	+	+	—	+
柱冠日本粗榧 *C. harringtonia* cv. *Fasbigiata**	+	+	+	+	—	+	—	—
粗榧 *C. sinensis* (Rehd. et Wils.) Li	+	+	+	+	—	+	—	—
海南粗榧 *C. nannii* Hook. f. (*C. griffithii*; *C. hainanensis*)	+	+	+	+	—	+	—	+
高山三尖杉 *C. alpina* (Li) L. K. Fu	+	+	+	+	—	+	—	—
三尖杉 *C. fortunei* Hook. f.	+	+	+	+	—	—	—	—
篦子三尖杉 *C. oliveri* Mast.	—	—	—	+	—	+	+	—

* 系国外种；　+表示存在；　—表示不存在。

A.=amentoflavone, Se.=sequoiaflavone, Gi.=ginkgetin, Sci.=sciadopitysin, K.=kayaflavone, A-t.=tetra-o-methylamentoflavone, O.=oliveriflavone, C.=c-methylbiflavone.

有 8 种，其化合物的结构和它们的理化特性以及这类双黄酮在各个种中的分布情况，见图 2、表 1 和表 2。

三、讨　论

1. 从图 1 和表 2 对三尖杉属植物双黄酮类成分的比较研究中不难看出，在三尖杉属植物中，除篦子三尖杉外的绝大多数种类，在双黄酮的组成上有较大的相似性，主要表现在它们普遍含有穗花杉双黄酮、高山世界爷双黄酮、银杏双黄酮、金松双黄酮和穗花杉双黄酮-四甲醚，其含量除前两种较低外，其它几种含量都较高，特别是含有较多的金松双黄酮。但它们之间还是有比较明显的差异。例如，在三尖杉中，它不含有其它几种三尖杉属植物中普遍存在的穗花杉双黄酮-四甲醚。在日本粗榧中则含有其它种中所缺少的榧黄素。在海南粗榧和日本粗榧中除含有上述普遍存在的 5 种双黄酮类成分外，在双黄酮的组成上还发现其它三尖杉属植物中尚未发现的 C-甲基双黄酮 (C-methylbiflavone)。

1 2 4 3 6 5 8 7

图 3　双黄酮类化合物的结构类型

Fig. 3　The structures of bisflavones

1. C-3'/C-8''双黄酮类；2. C-6/C-8'' 双黄酮类；3. C-4'-O/C-6'' 双黄酮类；4. C-8/C-8'' 双黄酮类；5. C-3'/C-6'' 双黄酮类；6. C-3'/C-3''双黄酮类；7. C-4'-O/C-6'' 双黄酮类（由双氢黄酮与黄酮衍生而成）；8. C-3'/C-8'' 双黄酮类(由双氢黄酮与黄酮衍生而成)。

篦子三尖杉在双黄酮类成分的组成上，与其它种类相比较，则相似性较小，它不含三尖杉属植物中普遍存在的穗花杉双黄酮、高山世界爷双黄酮和银杏双黄酮，它含有该属植物中普遍不存在的篦子三尖杉双黄酮 (oliveriflavone)。因此，可以认为篦子三尖杉双黄酮是篦子三尖杉植物所特有。

2. 根据三尖杉属植物各个种中双黄酮成分的组成，发现篦子三尖杉的双黄酮在组成上同本属其它种类有明显的差异，故可将三尖杉属植物中的篦子三尖杉与该属中的其它种明显区分开来，这一结果与三尖杉属植物外部的形态研究(傅立国，1984)，胚胎学研究(李莹，1986)，叶片结构的比较研究 (胡玉熹，1984)，茎次生韧皮部的比较观察(胡玉熹，1986)，生物碱分析等(朱太平，1979)所得结论是一致的。因此，本文支持将三尖杉属分为二个组：篦子三尖杉组 Sect. 1 Pectinatea L. K. Fu.，只包括篦子三尖杉一种；三尖杉组 Sect. 2 Cephalotaxus，包括本属所有其它种。

3. 关于三尖杉科的建立，迄今虽然得到了植物学家的普遍承认，但科的范围和系统位置仍有争论。如 Pilger (1903,1926)，主张把红豆杉科中的穗花杉属归入三尖杉科，后来又得到一些木材解剖学家的支持(成俊卿 1958；唐进1936；Greguse 1955；Phillips1941)。作者在研究穗花杉属植物化学成分的过程中，没有检出其中双黄酮成分的存在，这与三尖杉属植物普遍存在多种双黄酮成分的事实截然不同，再考虑到它们所含其它化学成分，如生物碱类在穗花杉属植物中也不存在，说明穗花杉属与三尖杉属的差异十分显著。因此，本文支持三尖杉科仅包括三尖杉属一属，而穗花杉属仍应隶属于红豆杉科的主张。

4. 多数分类学家一致认为三尖杉科隶属于松杉类。但对其系统位置却意见分歧。作者通过双黄酮类成分在松柏类植物中的分布(见图 3 和表 3)研究发现，三尖杉科、红豆杉科 (Taxaceae) 和罗汉松科 (Podocarpaceae) (除罗汉松属 *Podocarpus*) 植物叶中仅含有属于 C-3'/C-8'' 结构类型的双黄酮，绝无其它结构类型的双黄酮存在。而在南洋杉

表 3　松柏类植物中各种结构类型的双黄酮化合物的比较

Table 3　A comparison of various structures of bisflavones in the Conifers

科　名 family	各种结构类型的双黄酮化合物 Various structure types of bisflavones							
	1	2	3	4	5	6	7	8
红豆杉科 Taxaceae	+	−	−	−	−	−	−	−
罗汉松科 Podocarpaceae	+	−	+	−	−	−	−	−
三尖杉科 Cephalotaxaceae	+	−	−	−	−	−	−	−
南洋杉科 Araucariaceae	+	+	+	+	+	−	−	−
松　科 Pinaceae	−	−	−	−	−	−	−	−
杉　科 Taxodiaceae	+	−	+	−	−	+	+	+
柏　科 Cupressaceae	+	+	+	+	+	−	−	−

＋表示存在，－表示不存在。

科 (Araucariaceae)、杉科 (Taxodiaceae) 和柏科 (Cupressaceae) 植物中，除普遍含有属于 C-3'/C-8'' 结构类型的双黄酮成分外，在南洋杉科植物中尚发现 C-8/C-8'';C-6/C-8''; C-4'-O/C-6''; 和 C-3/C-6'' 等结构类型的双黄酮成分。在杉科植物中除发现 C-4'-O/C-6'' 结构类型的双黄酮外，还存在 C-3'/C-3''以及 C-4'-O/C-6'' 和 C-3'/C-8'' (后者是由双氢黄酮与黄酮衍生而来的双黄酮成分)等结构类型的双黄酮成分。

柏科植物与南洋杉科相似，唯前者尚含有 C-3'/C-6''结构类型双黄酮而有所不同。松科 (Pinaceae) 植物完全不含双黄酮类化合物。综上所述，我们认为三尖杉科与南洋杉科、松科、杉科和柏科的亲缘关系较远，而与红豆杉科及罗汉松科的亲缘关系密切。

参 考 文 献

[1] 马忠武、何关福、印万芬，1984: 中国特有种子植物高山三尖杉叶双黄酮成分，植物学报，**26**(4): 416—418。

[2] 马忠武、何关福、印万芬，1986: 篦子三尖杉的新双黄酮——oliveriflavone，植物学报，**28**(6): 641—645。

[3] 朱太平，1979: 三尖杉属植物生物碱的研究及化学分类问题，植物分类学报，**17**(4): 7—20。

[4] 成俊卿，1958: 中国裸子植物木材的解剖性质和用途，中国林业出版社。

[5] 李莹、王伏雄、陈祖铿，1986: 篦子三尖杉的胚胎学研究及其系统位置的探讨，植物分类学报，**24**(6): 411—422。

[6] 胡玉熹，1984: 三尖杉属植物叶片结构的比较观察，植物分类学报，**22**(4): 284—296。

[7] 胡玉熹、邵伟，1986: 三尖杉属植物茎次生韧皮部的比较观察，植物分类学报，**24**(6): 423—427。

[8] 唐进，1936: 中国木材学，商务印书馆。

[9] 傅立国，1984: 三尖杉属的研究，植物分类学报，**22**(4): 277—288。

[10] 刈米达夫、沢田德之助，1958: 松柏類及び近缘植物葉中のフラボノイドの研究(第三報)イチイ葉中のフラボノイド及び Ginkgetin, kayaflavone, sciadopitysin, sotetsuflavone の関係，藥學雜誌(日文)，**78**(9): 1016—1019。

[11] 沢田德之助，1958: 松柏類及び近缘植物葉中のフラボノイドの研究(第五報)二重分子フラボノイドの分布と植物分類との関連性，藥學雜誌(日文)，**78**(9): 1023—1027。

[12] Aqil M., W. Rahman, M. Okigawa and N. Kawano, 1976: Isolation of C-methylbiflavone from Cephalotaxus and use of lanthanide shift in deciding 6-C-methylflavone, *Chem. Ind.*, (13): 567—568.

[13] Aqil M. and W. Rahman, 1981: A C-methylbiflavone from Cephalotaxus harringtonia K. Koch., *J. chem. Soc.*, Perkin Trans. 1(5): 1389—1392.

[14] Baker, W. and W. D. Ollis, 1961: Chemistry of natural phenolic compounds, Pergamon Press, P. 125.

[15] Greguse P., 1955: Identification of living gymnosperms on the basis of xylotomy. Budapest. Akademiai Kiado.

[16] Hasegawa, M., H. Nakamura and S. Tsurono, 1955: The flavonoids from the leaves of gymnosperm (1) Catechin and flavonoids in the leaves of Chamaecyparis pisifera, *J.Jap. Forestrysoc.*, 37, 488.

[17] Kariyone T., 1957: Proceedings of the phytochenical symposium, Kuala Lumpur,

[18] Khan N. U., M. Hays and N. Rahman, 1971: Occurrence of biflavonyls in *Cephalotaxus, Phytochemistry,* **10**(10): 2541—2542.

[19] Khwaja I. and W. Rahman,: Biflavoles from the leaves of Cephalotaxus harringtonia C. Koch (Cephalotaxaceae), *Indian journal of chemistry,* **20B** (10): 935—936.

[20] Mohd. Kamil, Noor Ahmad Khan, Iqbal Ahmad, Mohd. Ilyas and Wasiur Rahman,: 1982: Chemical constituents of Cephalotaxus griffithii, *J. Indian Chem. Soc.*, **59**(10): 1199.

[21] Phillips E. W. J., 1941: The identification of Coniferous woods by their microscopic structure. *Journ. Linn. Soc.*, London (Bot.) **52**: 259—320.

[22] Pilger R., 1903: Taxaceae——pflanzenreich. IV. 5. Wilhelm Engelmann. Leipzig.

[23] Pilger R., 1926: Gymnosperms in: A. Engler und K. Prantl. Die Nat. Pflanzenfamilien. Znd ed. **13**: 267—271. Wilhelm Engelmann. Leipzig.